

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-286279

(43)公開日 平成7年(1995)10月31日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup> 識別記号 庁内整理番号  
C 23 C 18/31 D  
C 01 F 11/46 A 9040-4G  
H 05 K 3/18 E 7511-4E

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 O.L (全4頁)

(21)出願番号 特願平6-81808

(22)出願日 平成6年(1994)4月20日

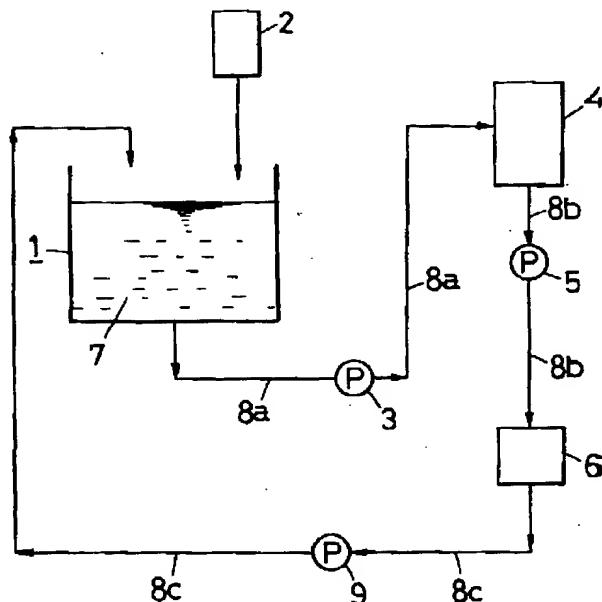
(71)出願人 000005832  
松下電工株式会社  
大阪府門真市大字門真1048番地  
(72)発明者 吉井 靖  
大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株  
式会社内  
(72)発明者 山口 异  
大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株  
式会社内  
(72)発明者 小山 雅也  
大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株  
式会社内  
(74)代理人 弁理士 佐藤 成示 (外1名)

(54)【発明の名称】 無電解めっき方法

(57)【要約】

【目的】 めっき廃液の発生量が少なく、かつ、長期間に渡り安定した品質のめっき被膜が得られる無電解めっき方法を提供する。

【構成】 無電解めっきにより発生するめっき液7中の過剰な硫酸根を除去する無電解めっき方法であって、無電解めっき液槽1から移送した過剰な硫酸根を含有しためっき液7に水酸化バリウムを添加して、過剰な硫酸根を硫酸バリウムとして沈殿させ、この硫酸バリウムを濾過してめっき液7と分離し、この分離しためっき液7を無電解めっき液槽1に戻して無電解めっきをする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 無電解めっきにより発生するめっき液(7)中の過剰な硫酸根を除去する無電解めっき方法であつて、無電解めっき液槽(1)から移送した過剰な硫酸根を含有しためっき液(7)に水酸化バリウムを添加して、過剰な硫酸根を硫酸バリウムとして沈殿させ、この硫酸バリウムを濾過してめっき液(7)と分離し、この分離しためっき液(7)を無電解めっき液槽(1)に戻して無電解めっきをすることを特徴とする無電解めっき方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、例えば、プリント配線板等の表面処理に用いられる無電解めっき方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、無電解めっき方法では、電気めっき方法に比べて、反応生成物が蓄積し易い。すなわち、めっき液の調整や、銅イオン、ニッケルイオン若しくはめっき液の調整や、銅イオン、ニッケルイオン若しくはコバルトイオン等の金属イオンの補給時に、硫酸銅、硫酸ニッケル若しくは硫酸コバルト等を使用するとき又は無電解めっきを一時中断する場合で硫酸を使用するときには、特に硫酸根 $[SO_4^{2-}]$ が蓄積する。硫酸根等の反応生成物が蓄積してくると、均質な被膜を形成し難くなってしまう。すなわち、常に均質な被膜を形成させていくためには、反応生成物の蓄積しためっき液をめっき廃液として廃却し、常に新鮮な状態のめっき液を使用しなければならず、めっき廃液の量が多くなってしまうという問題点があった。

【0003】 そこで、電気透析法を用いて、反応生成物の蓄積しためっき液を処理し、硫酸根等の反応生成物を除去する試みがなされているが、この場合めっき液が濃縮されるため、不要な反応生成物のみでなく、めっきに必要なイオンも無電解めっき装置の配管内やイオン交換膜に析出してしまうという問題があった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記の事情に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、めっき廃液の発生量が少なく、かつ、長期間に渡り安定した品質のめっき被膜が得られる無電解めっき方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明に係る無電解めっき方法は、無電解めっきにより発生するめっき液(7)中の過剰な硫酸根を除去する無電解めっき方法であつて、無電解めっき液槽(1)から移送した過剰な硫酸根を含有しためっき液(7)に水酸化バリウムを添加して、過剰な硫酸根を硫酸バリウムとして沈殿させ、この硫酸バリウムを濾過してめっき液(7)と分離し、この分離しためっき液(7)を無電解めっき液槽(1)に戻して無電解めっきをすることを

特徴とする。

## 【0006】

【作用】 本発明に係る無電解めっき方法では、無電解めっきにより発生するめっき液(7)中の過剰な硫酸根 $[SO_4^{2-}]$ を水酸化バリウム $[Ba(OH)_2]$ と反応させ、硫酸バリウム $[BaSO_4]$ の沈殿物を生成する。この硫酸バリウム $[BaSO_4]$ を濾過して取り除くことにより、硫酸根 $[SO_4^{2-}]$ を除去する。

## 【0007】

【実施例】 次に、図面に基づいて本発明の一実施例を示す。

【0008】 図1は、本発明の一実施例の概略図である。図1に示すように、めっきを行う無電解めっき液槽1の材質として耐熱塩化ビニル又はポリプロピレン等が用いられ、この無電解めっき液槽1には、被めっき処理物にめっきを施すためのめっき液7が満たされている。このめっき液7には、例えば銅イオン等の金属イオンとして硫酸銅五水和物等、錯化剤として例えばエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム等、pH調整剤として例えば水酸化ナトリウム等、還元剤として例えば3.5%ホルマリン水溶液等、安定剤として例えばシアン化ナトリウム等及び界面活性剤として例えばポリエチレングリコール等が含まれている。このめっき液7の成分の濃度やpH等が含まれている。このめっき液7の成分の濃度やpH等をコントロールするのがコントローラ2であり、このコントローラ2は、銅イオン、ホルマリン及びエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム等の濃度を測定する吸光光度計並びにpHを測定するpH計を備えている。上記コントローラ2により、銅イオン、ホルマリン及びエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム等の不足分が補給され、めっき液7の中の各成分の濃度が一定に保たれ、またpHを一定に保つため、水酸化ナトリウム等のpH調整剤が添加される。

【0009】 上記無電解めっき液槽1と搅拌槽4とをつなぐ、めっき液移送用の配管8aとこの配管8aの中間に設置された例えば第1のポンプ3等のめっき液移送手段とを用いることにより、めっき液7を無電解めっき液槽1から搅拌槽4に移送する。次いでこの搅拌槽4に水酸化バリウム $[Ba(OH)_2]$ の粉末又は水溶液を添加して搅拌する。水酸化バリウムの添加は、硫酸根 $[SO_4^{2-}]$ の生成速度によって決定されるもので、めっき前後の硫酸根の濃度が変化しないことがめっき成膜の品質上好ましい。すなわち、無電解めっきにより発生するめっき液7中の過剰な硫酸根 $[SO_4^{2-}]$ を水酸化バリウム $[Ba(OH)_2]$ と反応させ、硫酸バリウム $[BaSO_4]$ の沈殿物を生成する。この硫酸バリウム $[BaSO_4]$ の沈殿物を含有しためっき液7を上記搅拌槽4と濾過機6とをつなぐ、めっき液移送用の配管8bとこの配管8bの中間に設置された例えば第2のポンプ5等のめっき液移送手段とを用いることにより、めっき液7を搅拌槽4から濾過機6に移送して、濾過し、め

つき液7と硫酸バリウム〔BaSO<sub>4</sub>〕の沈殿物とを分離する。この濾過機6には、例えは樹脂製等のカートリッジフィルタを備えている。次いで、過剰の硫酸根〔SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>〕を除去しためっき液7を上記濾過機6と無電解めっき液槽1とをつなぐ、めっき液移送用の配管8cとこの配管8cの中間に設置された例えは第3のポンプ9等のめっき液移送手段とを用いることにより、めっき液7を濾過機6から無電解めっき液槽1にリサイクルする。

【0010】すなわち、本発明の無電解めっき方法によると、めっき液7中の老廃物である過剰の硫酸根を連続的に除去することによって、硫酸根の蓄積が抑えられ、被めっき処理物に対して長期間に渡り安定した品質のめっき皮膜が得られるとともに、めっき廃液の発生量を低減することができる。

(実施例1) めっき液7として、水1リットルに対して硫酸銅五水和物を10g/リットル、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウムを30g/リットル、水酸化ナトリウムをめっき液7をpH1.2とする量、35%ホルマリン水溶液を5ミリリットル/リットル、シアノ化ナトリウムを10mg/リットル及びポリエチレングリコールを100mg/リットル含有しているものを使用した。めっき液7の温度を60℃にした。そして、無電解めっき液槽1には、上記めっき液7が350リットル入っており、無電解めっき装置を作動することにより、硫酸根の生成速度が0.04モル/リットルであった。無電解めっき液槽1と搅拌槽4とをつなぐ、めっき液移送用の配管8aとこの配管8aの中間に設置された第1のポンプ3とを用いることにより、めっき液7を無電解めっき液槽1から搅拌槽4に20リットル/分の流量で10リットルを移送した。次いでこの搅拌槽4に水酸化バリウム〔Ba(OH)<sub>2</sub>〕の粉末を0.252モル添加して10分間搅拌した。すなわち、無電解めっきにより発生するめっき液7中の過剰な硫酸根〔SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>〕を水酸化バリウム〔Ba(OH)<sub>2</sub>〕と反応させ、硫酸バリウム\*

\*〔BaSO<sub>4</sub>〕の沈殿物を生成した。この硫酸バリウム〔BaSO<sub>4</sub>〕の沈殿物を含有しためっき液7を上記搅拌槽4と濾過機6とをつなぐ、めっき液移送用の配管8bとこの配管8bの中間に設置された第2のポンプ5とを用いることにより、めっき液7を搅拌槽4から濾過機6に20リットル/分の流量で移送して、濾過し、めっき液7と硫酸バリウム〔BaSO<sub>4</sub>〕の沈殿物とを分離した。次いで、過剰の硫酸根〔SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>〕を除去しためっき液7を上記濾過機6と無電解めっき液槽1とをつなぐ、めっき液移送用の配管8cとこの配管8cの中間に設置された第3のポンプ9とを用いることにより、めっき液7を濾過機6から無電解めっき液槽1にリサイクルした。これら一連の操作を無電解めっき処理中繰り返した。

(比較例1) 実施例1において、搅拌槽4に水酸化バリウム〔Ba(OH)<sub>2</sub>〕を添加しなかった以外は、実施例1と同様に無電解めっき処理を行った。

【0011】以上の結果、実施例1では、無電解めっき処理を120時間実施してもめっき液7は、安定であった。ところが、比較例1では、無電解めっき処理を60時間実施した後に、めっき液7は、不安定になった。すなわち、実施例1では、比較例1に比べて、めっき廃液の発生量が半分以下に抑えることができた。

#### 【0012】

【発明の効果】本発明に係る無電解めっき方法は、上記のように構成されているので、めっき廃液の発生量が少なく、かつ、長期間に渡り安定した品質のめっき被膜が得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に係る無電解めっき方法の概略図である。

#### 【符号の説明】

1 無電解めっき液槽

7 めっき液

【図1】

